

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147724

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

Jun. 2, 1998

(51)Int.Cl.

C08L101/14
C08K 3/08
C08K 3/22

(21)Application number : 08-308014

(71)Applicant :

KAO CORP

(22)Date of filing : 19.11.1996

(72)Inventor :

IGARASHI TADASHI

NISHIMURA TORU

HOSOKAWA YASUTOKU

YODA KOJI

(54) RESIN COMPOSITION OF HIGH WATER ABSORPTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin compsn. of a high water absorption, in which a high water-absorbing resin is stable and not decomposed or deteriorated even in the presence of water or an aq. soln. contg. a radical-forming compd. such as L-ascorbic acid or a salt thereof or a transition metal ion such as iron or copper ion, and which has high gel strength and liquid permeability after the swelling.

SOLUTION: This compsn. comprises: (A) 100 pts.wt. resin of a high water absorption, and (B) 0.01 to 10 pts.wt. fine powder of a hydrous metal oxide aggregate comprising (a) one or two metals selected from the group consisting of titanium and zirconium and (b) one or two metals selected from the group consisting of zinc, aluminum, calcium, magnesium and silicon. The molar ratio of (a) to (b) in (B) is 30/70 to 99/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

24.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147724

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)IntCl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 101/14

C 0 8 L 101/14

C 0 8 K 3/08

C 0 8 K 3/08

3/22

3/22

Jun. 2, 1998

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-308014

(22)出願日 平成8年(1996)11月19日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 五十嵐 正

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72)発明者 西村 徹

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72)発明者 細川 泰徳

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 吸水性能に優れ、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解／劣化せずに安定に存在し、しかも膨潤後のゲル強度、通液性の優れた高吸水性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の高吸水性樹脂組成物は、下記成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする。

(A) ; 高吸水性樹脂。

(B) ; チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(イ)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(ロ)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記成分 (A) 及び (B) を含有することを特徴とする高吸水性樹脂組成物。

(A) : 高吸水性樹脂。

(B) : チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種の金属 (イ) と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の金属 (ロ) とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末。

【請求項 2】 上記成分 (B) である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の結晶構造が、非晶質である請求項 1 に記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 3】 上記成分 (B) である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末が、上記金属 (イ) の塩と上記金属 (ロ) の塩とを含有する混合溶液又は上記金属 (イ) のアルコキシドと上記金属 (ロ) のアルコキシドとを含有する混合溶液から、共沈法によって沈殿物を生成させ、該沈殿物を分離後、乾燥することによって得られるものである請求項 1 に記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 4】 上記成分 (B) である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末のブルノウアー・エメット・テラー法により測定した比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1～3 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 5】 上記金属 (ロ) が、亜鉛である請求項 1～4 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 6】 上記金属 (イ) が、チタンである請求項 1～5 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 7】 上記成分 (B) である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末における上記金属 (イ) の含有量と上記金属 (ロ) の含有量とのモル比が、 $30/70 \sim 99/1$ である請求項 1～6 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 8】 上記成分 (B) である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の含有量が、上記成分 (A) である高吸水性樹脂 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 10$ 重量部である請求項 1～7 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【請求項 9】 上記成分 (A) である高吸水性樹脂を生理食塩水で 30 分間膨潤させ、遠心脱水した後の保持量が、 35 g/g 以上である請求項 1～8 の何れかに記載の高吸水性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性能に優れ、水性液体又は尿、経血若しくは汗等の体液等を吸収した含水状態でも分解／劣化することがなく、しかも膨潤後のゲル強度、通液性に優れた高吸水性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 高吸水性樹脂は、衛生用品分野では、幼児用、大人用若しくは失禁者用の紙おむつ（使い捨ておむつ）又は婦人用の生理用ナプキン等の吸収性物品における吸水性物質として使用されており、また、農園芸分野では、保水剤等として使用されており、更に、土木事業分野では、汚泥の凝固剤、結露防止剤又は止水剤等として幅広く使用されている。かかる高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子（架橋体）は、過酸化水素や、 L-アスコルビン酸 又はその塩等のラジカル発生種の共存下では、経時的に分子量が低下し、劣化するという問題があることが知られている。特に、該高吸水性樹脂を紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品に用いた場合、尿、経血又は汗等の体液中でも L-アスコルビン酸 又はその塩等が存在するため、かかる体液を吸収した紙おむつや生理用ナプキン中の高吸水性樹脂は、 L-アスコルビン酸 又はその塩から発生するラジカル種によって、経時的に分解、劣化するので、該高吸水性樹脂の体液保持能力が低下することが、特に重大な問題となっている。

【0003】 また、上記ラジカル発生種による水溶性高分子の分解反応は、水性液体又は尿、結血若しくは汗等の体液等を吸収した状態（以下、「含水状態」という）下で顕著であり、特に、空気雰囲気下で、鉄や銅等の 2 種以上の酸化数を取り得る遷移金属イオンが共存する含水状態下で顕著である。この理由は、例えば、J. Am. Chem. Soc., 89, 4176 (1967) や Carbohydrate Research, 4, 63 (1967) に示されるように、微量の鉄や銅等の遷移金属イオンが触媒となって過酸化水素や L-アスコルビン酸 又はその塩の分解反応（ラジカル発生反応）が著しく促進されるためである。かかる遷移金属イオンは、高吸水性樹脂と過酸化水素又は L-アスコルビン酸 若しくはその塩等のラジカル発生種とが共存する条件下に意図的に又は第三成分として添加されることもあるが、そのような場合以外、例えば、該遷移金属イオンが水や原料中に不純物として痕跡量含まれる場合であっても、該高吸水性樹脂を構成する水溶性高分子の高分子鎖を経時的に分解し得る十分な触媒能を有することが知られている（例えば、Free Radical Research Communications, 1, 349 (1986) 参照）。

【0004】 高吸水性樹脂の分解／劣化を抑制するための手法としては、1) 該高吸水性樹脂を減圧下に密封又は窒素雰囲気下に密封することによって空気（特に酸素）との接触を避ける、2) 高度に精製された水及び原料を使用することによって該高吸水性樹脂中に金属イオンが混入することを抑える、3) 該高吸水性樹脂中に酸化防止剤又は還元剤を添加する、4) 該高吸水性樹脂中に蛋白や酵素等を添加する、5) 該高吸水性樹脂中にクエン酸、（ポリ）リン酸若しくはその塩又はエチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）若しくはその塩等の金属キレート剤を添加する等の手法が知られている。しかし

ながら、上記1)及び2)の手法は、高吸水性樹脂の使用目的によっては、實際上不可能であることが多い。また、上記3)、4)及び5)の如き既存の添加剤を添加する手法は、高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制するものの、その効果は必ずしも十分でない。そして、効果の発現のためには、上記添加剤を大量に添加しなければならない場合が多かったり、非常に強力な作用を及ぼす添加剤を使用しなければならない場合が多い。かかる状況下では、高吸水性樹脂の本来の物性や機能が著しく損なわれるという問題があり、また、添加剤によっては、悪臭を発生する場合があるものや、安定性に乏しいもの等、作業環境の衛生上好ましくない状況が起こり得るものもある。

【0005】高吸水性樹脂に金属キレート剤を混合ないし分散させることは、特開昭56-89838号公報、特開昭59-230046号公報、及び特開平1-275661号公報に記載されており、例えば、EDTA、トリポリリン酸ソーダ等を用いることにより、塩やイオン類を含む水の場合でも吸水性能が低下しないことが明らかにされている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、EDTAやトリポリリン酸ソーダを用いた場合には、過酸化水素や、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種が存在する水溶液又は水分存在下においての高吸水性樹脂の安定化に大きな効果がないことが明らかとなった。

【0006】また、高吸水性樹脂の性能は、上述した含水状態下での経時安定性（ゲルの経時安定性）以外にも、吸水倍率（吸水量）、吸水速度や、膨潤後のゲル強度、通液性等の物性が重要である。しかしながら、これらの物性は互いに相反する性能であるものが多いので、それらを両立させることは非常に困難であり、高吸水性樹脂を開発していく上での課題の一つでもある。例えば、一般に吸水倍率を高めようとすると、膨潤後のゲル強度、通液性等は低下するという問題がある。

【0007】これらの問題を改良するために、近年、種々の方法が提案されている。例えば、特公昭60-18690号公報及び特公昭61-48521号公報には、高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成させる方法が提案されている。また、特公平5-19563号公報、特開昭61-211305号公報、特開昭61-264006号公報及び特開昭62-36411号公報には、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含む高吸水性樹脂を、シランカップリング剤でグラフト化処理する方法が、また特開平6-306118号公報にはアルコキシチタンで処理する方法が提案されている。更に、高吸水性樹脂に含まれるカルボキシレート基等の官能基と容易に反応する化合物の水溶液、例えば、多価金属塩、ポリグリシジルエーテル又はポリイソシアネート等の水溶液を高吸水性樹脂に噴霧、加熱して高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成する方法等が知られている。しかし、これらの方法によっても、吸水倍

率等の高吸水性能及び膨潤後のゲルの経時安定性を両立させるには不十分であった。

【0008】また、膨潤後のゲル強度及びゲルの経時安定性を両立させる方法の一つとして、特開平6-306202号公報において、高吸水性ポリマーに、結晶構造がルチル型とアナタース型の混合型若しくは非晶質の高純度微粒子状チタニアを添加する例が記載されている。しかしながら、本発明者等が検討する上では、特に高吸水量のポリマーはゲルの経時安定性が不十分なレベルであった。

【0009】特公平3-33022号公報には、酸化亜鉛、二酸化チタンおよび水の緊密結合体粒子の集合体からなる白色微粉末が、脱臭剤として効果が高く、これを生理用品および紙おむつ等に利用できることが記載されているが、該白色微粉末による高吸水性樹脂の性能向上等については何等記載されていない。

【0010】従って、本発明の目的は、吸水性能に優れ、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解/劣化せずに安定に存在し、しかも膨潤後のゲル強度、通液性の優れた高吸水性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、高吸水性樹脂と、特定の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末とを含有する高吸水性樹脂組成物が、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0012】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、下記成分(A)及び(B)を含有することを特徴とする高吸水性樹脂組成物を提供するものである。

(A)：高吸水性樹脂。

(B)：チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属(I)と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属(II)とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末。

【0013】本発明の高吸水性樹脂組成物は、使用する高吸水性樹脂の種類にもよるが、L-アスコルビン酸又はその塩等のラジカル発生種を含有する化粧品や食品添加物と併用する場合に有効に用いられ、また、衛生用品における吸収性物質として有効に用いられる。特に、本発明の高吸水性樹脂組成物は、衛生用品における吸収性物質として好適に用いられる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高吸水性樹脂組成物について詳細に説明する。本発明に使用される成分

(A)である高吸水性樹脂としては、特に制限されるものではなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール/アクリル酸塩)共重合体(架橋体)、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体(架橋体)

及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体（架橋体）等のカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチルセルロース塩架橋体等の多糖類の部分架橋体等が挙げられる。中でも、吸水性能の点から、ポリアクリル酸塩架橋体又は澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体（架橋体）を用いることが好ましく、特に、ポリアクリル酸塩架橋体を用いることが最も好ましい。上記高吸水性樹脂は、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0015】また、上記高吸水性樹脂として例示した種々の高吸水性樹脂を構成する「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、アンモニウム塩（第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等）等が挙げられる。ここで、上記高吸水性樹脂の中和度は、該高吸水性樹脂中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01～100%、更に好ましくは1～99%、特に好ましく40～95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該高吸水性樹脂中の酸基のうちの塩を構成しているものの割合（モル基準）、即ち、（塩を構成している酸基のモル数）／（塩を構成し得るフリーの酸基及び塩を構成している酸基の全体のモル数）×100（%）をいう。

【0016】本発明に使用される成分（B）である金属含水酸化物の集合体からなる微粉末は、チタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた1種又は2種の金属（イ）と、亜鉛、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びケイ素からなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属（ロ）とを含む金属含水酸化物の集合体からなる微粉末である。

【0017】本明細書において、「含水酸化物」とは、水和酸化物ともいい、いわゆる水酸化物を含んだ、金属酸化物の水和物をいう。本発明において使用される上記成分（B）である微粉末における金属含水酸化物は、上記金属（イ）を M^1 、上記金属（ロ）を M^2 としたとき、 $-M^1-O-M^2-$ の結合を、少なくとも一部に有する含水酸化物であり、 M^1 の含水酸化物と M^2 の含水酸化物との単独混合物とは異なる。

【0018】上記金属（イ）及び上記金属（ロ）は、何れの組み合わせで用いられても本発明の効果を発現するが、効果の一層の向上及び価格の面から、上記金属（イ）として、チタンを用い、上記金属（ロ）として、亜鉛又はアルミニウム、特に亜鉛を用いることが好ましい。即ち、チタンと亜鉛、又はチタンとアルミニウムの組み合わせが好ましい。

【0019】上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末における上記金属（イ）の含有量と上記金属（ロ）の含有量とのモル比は、好ましくは30/70～99/

1であり、更に好ましくは40/60～90/10である。上記モル比が上記範囲を外れると、上記金属（イ）と上記金属（ロ）とを組み合わせ用いる効果が低くなることがある。

【0020】上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の結晶構造（X線回折等により調べた結晶構造）は、高吸水性樹脂が体液を吸収した含水状態の時でも該高吸水性樹脂の分解/劣化を抑制することができること、即ち、高吸水性樹脂の経時安定性の点から、非晶質であることが好ましい。

【0021】上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末は、液相法、気相法、固相等、種々の方法によって得ることができるが、設備及び製造コストの面から、液相法によって得るのが好ましく、特に共沈法によって得るのが好ましい。一般的に、上記「共沈法」とは、2種又はそれ以上のイオンを同時に沈殿させる手法のことである。本発明においては、上記共沈法により、具体的には、2種又はそれ以上のイオンを含有する混合溶液の、濃度、pH、温度、溶媒等を変化させることによって、2種又はそれ以上のイオンを同時に共沈殿させ、所定の組成の共沈殿物を得、該共沈殿物を分離後、乾燥することによって得る方法のことである。従って、それぞれの金属について、個別に沈殿物を生成させ、該沈殿物を分離後、乾燥することによって得られた粉末を単に混合する方法とは異なる。

【0022】上記共沈法により上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を得る場合において、共沈殿を起こさせる方法としては、特に制限されず種々の方法が挙げられ、例えば、上記金属（イ）の塩及び上記金属（ロ）の塩を含有する混合溶液に、アンモニア水や尿素を加え、必要に応じて加熱する方法等が挙げられる。

【0023】ここで、上記金属（イ）の塩及び上記金属（ロ）の塩の例としては、特に制限されず、例えば、上記金属（イ）及び（ロ）それぞれの、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物、硝酸塩、オキシ硝酸塩、カルボン酸塩等が挙げられ、中でも、硫酸塩、オキシ硫酸塩、塩化物、オキシ塩化物が好適に用いられる。

【0024】また、上記共沈殿を起こさせる方法としては、上記の塩を原料とする方法の他に、上記金属（イ）のアルコキシド、上記金属（ロ）のアルコキシドを含有する混合溶液から、同時加水分解によって共沈殿を起こさせる方法も好適に用いられる。ここで、上記金属（イ）の塩及び上記金属（ロ）のアルコキシドの例としては、特に制限されず、例えば、上記金属（イ）及び（ロ）それぞれの、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

【0025】また、上記共沈殿を起こさせるときの沈殿条件は、沈殿速度、共沈殿物の形状等に影響を及ぼすので重要であるが、出発原料、混合溶液の組成、濃度、及び沈殿物質の種類、沈殿を起こさせる方法等によって異

なるので、それぞれに応じた沈殿条件が採用される。

【0026】上記共沈殿により生成した共沈殿物は、濾過、洗浄した後、乾燥する。この際、乾燥温度は、比較的低温が好ましく、例えば、 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。また、該乾燥温度が 600°C を超える場合には、高吸水性樹脂の経時的な安定性が低下する。

【0027】上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末は、その比表面積が大きいことが望ましく、ブルнауアー・エメット・テラー法により測定した比表面積（以下、「BET比表面積」という）が、高吸水性樹脂の経時的な安定性の点から、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0028】上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末〔成分（B）〕の含有量は、上記高吸水性樹脂〔成分（A）〕100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、更に好ましくは0.05～5重量部、最も好ましくは0.1～3重量部である。上記含有量が0.01重量部未満であれば、ゲルの安定性、ゲル強度、通液性の何れも不十分であり、10重量部を超えても効果の向上が少なく、上記範囲内とするのが好ましい。尚、本発明において、含有量の基準とする「高吸水性樹脂」は、すべて水を吸収していない乾燥状態のものをいう。

【0029】本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記高吸水性樹脂〔成分（A）〕及び上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末〔成分（B）〕に加えて、金属含水酸化物中の水以外の水を含有していてもよい。この場合、上記高吸水性樹脂が水を含んだ状態である含水ポリマーとなっていたり、又は本発明の組成物が含水ゲルの状態であってもよい。ここで、本発明の高吸水性樹脂組成物が水を含有する場合、その含水率は、飽和吸水量の範囲内で如何なる割合でもよい。

【0030】また、本発明の高吸水性樹脂組成物には、必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、塩類、安定剤、キレート剤、酸化防止剤、還元剤、及び／又は防腐剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【0031】本発明の高吸水性樹脂組成物の調製方法としては、例えば、下記に示す方法1～4等が挙げられる。

1. 上記高吸水性樹脂と上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末とを乾燥状態で混合する方法。
2. 含水状態の上記高吸水性樹脂に上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を混合し、必要に応じ、乾燥させる方法。
3. 上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を水分散液の状態（若しくはゾルの状態）で、含水又は乾燥状態の上記高吸水性樹脂に添加し、必要に応じ、乾燥させる方法。〔従って、上記の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の合成過程において乾燥せず、高吸水性樹脂に添加した後に乾燥する方法も可能である。〕

4. 上記高吸水性樹脂の製造時に添加する方法（例えば、モノマー中に分散させる、重合後に添加する等）。

【0032】本発明の高吸水性樹脂組成物は、その吸水量に特に制限はないが、後記の〔遠心脱水法による保持量の測定法〕により測定した保持量が、 $35\text{g}/\text{g}$ 以上、特に $38\text{g}/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0033】一般に、高吸水性樹脂組成物は、その吸水量が高ければ、例えば、紙おむつに使用する場合は紙おむつ1枚あたりの樹脂量は少なくすむため、紙おむつの薄型化及びコスト低減に寄与できる。しかし、該吸水量が高くなると、通常、ゲルの経時安定性、ゲル強度、通液性等の性能が低下するため、高吸水量の樹脂は紙おむつに使用し難い。これに対して、本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記保持量が $35\text{g}/\text{g}$ 以上であるという、比較的高吸水量のものであるにも拘らず、上記性能は低下し難いものである。

【0034】上述の通り、本発明の高吸水性樹脂組成物は、紙おむつや生理用ナプキン等の吸収性物品といった衛生用品における吸水性物質として特に有用である。そのような吸収性物品においては、水透過性の表面シート、水不透過性の裏面シート及び該表面シートと該裏面シートとの間に介在する吸収体を具備してなる。かかる吸収体としては、木材パルプを粉砕したフラッフパルプを用いることができる。本発明の高吸水性樹脂組成物は、上記フラッフパルプと併用して用いられ、この場合、上記フラッフパルプと混合して用いてもよく、また上記フラッフパルプの特定の部分にのみ層状に存在させてもよい。また、上記吸収体としては、他の態様として、熱可塑性樹脂、フラッフパルプ及び本発明の高吸水性樹脂組成物の混合物を熱処理したものをを用いることもできる。

【0035】また、上述の通り、尿等の体液中にはシアスコルビン酸又はその塩が含まれているので、従来公知の高吸水性樹脂組成物における高吸水性樹脂は、体液を吸収した吸収性物品中のかかる物質が原因となって劣化する。これに対し、吸収性物品における吸収性物質として用いられる本発明の高吸水性樹脂組成物を使用すれば、高吸水性樹脂の劣化は抑制される。

【0036】しかも、本発明の高吸水性樹脂組成物は、膨潤後のゲル強度、通液性も高いため、紙おむつ、生理用ナプキン等の吸収性物品に好ましく用いることができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断らない限り、以下の実施例及び比較例における「%」は「重量%」を表す。

【0038】先ず、実施例及び比較例で行った試験方法を以下に示す。

〔遠心脱水法による保持量の測定法〕高吸水性樹脂組成

物1gを生理食塩水(0.9%NaCl溶液、大塚製薬製)150mlで30分間膨潤させた後、不織布袋に入れ、遠心分離機にて143Gで10分間脱水し、脱水後の総重量(全体重量)を測定した。そして、下記〔数1〕
 遠心脱水後の保持量(g/g) =

$$\left[\frac{(\text{全体重量}) - (\text{不織布袋重量}) - (\text{高吸水性樹脂組成物重量}) - (\text{不織布袋液残り量})}{(\text{高吸水性樹脂組成物重量})} \right] \quad (1)$$

【0040】〔通液速度の測定法〕図1に示す測定装置10〔内径25.6mm、長さ約500mm(円筒部分)のガラス円筒管からなるビュレット〕に高吸水性樹脂組成物P0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、高吸水性樹脂組成物Pを平衡膨潤させ、液面を下部より200mlのところに合わせてコックをし、膨潤した高吸水性樹脂組成物Pが図示の如く十分に沈降したことを確かめてコックを開き、生理食塩水Wが図に示す2本の標線L(下部より150mlの地点)とM(下部より100mlの地点)との間(液量50cc)を通過する時間を測定し、標線間の液量(ml)を測定時間(min)で除して通液速度(ml/min)とした。

【0041】〔膨潤後のゲルの経時安定性の評価法〕高吸水性樹脂組成物1gを0.05%のL-アスコルビン酸を含有した生理食塩水45gで膨潤させ、これをスクリュ管内で密閉し、40℃で3時間放置した。その時の膨潤後のゲルの状態を観察することにより膨潤後のゲルの経時安定性を評価した。尚、この膨潤後のゲルの経時安定性の評価は、ゲルの流動性、曳糸性及び保型性について下記〔表1〕に示す基準により4段階で行った。また、この評価においては、◎及び○の評価である場合に、生理用ナプキン、紙おむつ、成人用シート、タンポン、衛生綿等に用いられる吸水性物質として好適であることを示す。

【0042】

〔表1〕

評価	流動性	曳糸性	保型性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干変形
△	有り	有り	一部液状
×	有り	有り	半分以上が液状

【0043】次に、実施例及び比較例に用いた高吸水性樹脂の合成例(合成例1及び2)並びに金属含水酸化物の集合体からなる微粉末の合成例(合成例3～12)を示す。

合成例1〔高吸水性樹脂(I)、(II)の合成〕

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を付した1000mL(「L」は単位リットルを表す)の4つ口フラスコに、シクロヘキサン400mL及び分散

剤としてのエチルセルロース(ハーキュレス製、商品名エチルセルロースN-100)0.625g(0.5%対生成ポリマー)を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。また、これとは別のフラスコ中において、アクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.204g(0.2%対アクリル酸)を水7.5gに溶解させたものを添加溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記4つ口フラスコに1時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。その後、架橋剤としてポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デナコールEX-512)0.04g(0.04%対アクリル酸)を水4gに溶解したものを添加し、75～80℃で1時間反応させた。冷却後、シクロヘキサンをデカンテーションで除き、高吸水性樹脂(含水物)を得た。これを高吸水性樹脂(I)とする。また、高吸水性樹脂(I)を、更に80～100℃で50Torrの加熱減圧下で乾燥させた。これを高吸水性樹脂(II)とする。

【0039】

【数1】

【0044】合成例2〔高吸水性樹脂(III)、(IV)の合成〕
 分散剤としてエチルセルロースの代わりに、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム塩(平均エチレンオキシド付加モル数=2)の25%水溶液1.5gを用い、架橋剤としてポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デナコールEX-512)を0.04gから0.06gに増量した以外は、合成例1と同様にして高吸水性樹脂(含水物)を得た。これを高吸水性樹脂(III)とする。また、高吸水性樹脂(III)を、更に80～100℃で50Torrの加熱減圧下で乾燥させた。これを高吸水性樹脂(IV)とする。

【0045】合成例3〔金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(I)の合成〕

13.7gの塩化亜鉛($ZnCl_2$)を10mLの水に溶かした溶液と、0.4mLの濃塩酸及び21gの硫酸アンモニウムを32mLの水に溶かした溶液とを、氷冷した16mLの水に14.5gの四塩化チタン($TiCl_4$)

14) を溶かした溶液に加えた。この溶液を 1 時間 60℃ で加熱した後、28% アンモニア水を加えたところ、白色の共沈殿物が得られた。溶液の pH が 7 になるまで該アンモニア水を加えた。共沈殿物を含む溶液を更に 1 時間 60℃ で加熱した後、共沈殿物を濾過し、120℃ で 3 時間乾燥し、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (I) を得た。得られた微粉末 (I) の BET 比表面積、及び該微粉末 (I) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す (モル比は、元素分析により得られた結果である、以下同じ)。

【0046】合成例 4 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (II) の合成]

23.3 g の四塩化チタン (TiCl_4) を 51 mL の水に溶かした溶液と、20 g の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を 100 mL の水に溶かした溶液とを混合した後、水で薄めて全体を 5 L にした。これに 71.5 g の尿素を加え、溶液を攪拌した。このときの溶液の pH は 2 であった。この溶液を 95℃ で 20 分加熱すると、白色の共沈殿物が徐々に生成した。pH が 7 になるまで溶液を更に加熱した。共沈殿物を濾過し、120℃ で 3 時間乾燥し、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (II) を得た。得られた微粉末 (II) の BET 比表面積、及び該微粉末 (II) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す。

【0047】合成例 5 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (III) の合成]

48 g の硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) と 32 g の硫酸亜鉛 (ZnSO_4) とを含む 400 mL の混合水溶液と、28% アンモニア水とを別に用意し、これらの溶液を同時に、60℃ に加熱された 200 mL の水に 30 分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液の pH が 7.5 になるようにアンモニア水の滴下速度を調整しながら混合し、共沈殿物を得た。共沈殿物を濾過・洗浄後、150℃ で 3 時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (III) を得た。得られた微粉末 (III) の BET 比表面積、及び該微粉末 (III) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す。

【0048】合成例 6 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (IV) の合成]

32 g の硫酸亜鉛 (ZnSO_4) の代わりに、34 g の硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) を用いた以外は、合成例 5 と同様な操作を行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (IV) を得た。得られた微粉末 (IV) の BET 比表面積、及び該微粉末 (IV) における Ti の含有量と Al の含有量とのモル比 (Ti : Al) を下記 [表 2] に示す。

【0049】合成例 7 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (V) の合成]

48 g の硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) の代わりに、56 g の硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) を用い、32 g の硫酸亜鉛 (ZnSO_4) の代わりに、34 g の硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) を用いた以外は、合成例 5 と同様な操作を行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (V) を得た。得られた微粉末 (V) の BET 比表面積、及び該微粉末 (V) における Zr の含有量と Al の含有量とのモル比 (Zr : Al) を下記 [表 2] に示す。

【0050】合成例 8 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VI) の合成]

7.2 g の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を 10 mL の水に溶かした溶液と、0.4 mL の濃塩酸及び 21 g の硫酸アンモニウムを 32 mL の水に溶かした溶液とを、氷冷した 26 mL の水に 23.5 g の四塩化チタン (TiCl_4) を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例 3 と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VI) を得た。得られた微粉末 (VI) の BET 比表面積、及び該微粉末 (VI) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す。

【0051】合成例 9 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VII) の合成]

16.9 g の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を 15 mL の水に溶かした溶液と、0.4 mL の濃塩酸及び 21 g の硫酸アンモニウムを 32 mL の水に溶かした溶液とを、氷冷した 11 mL の水に 10.0 g の四塩化チタン (TiCl_4) を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例 3 と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VII) を得た。得られた微粉末 (VII) の BET 比表面積、及び該微粉末 (VII) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す。

【0052】合成例 10 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VIII) の合成]

1.2 g の塩化亜鉛 (ZnCl_2) を 5 mL の水に溶かした溶液と、0.4 mL の濃塩酸及び 21 g の硫酸アンモニウムを 32 mL の水に溶かした溶液とを、氷冷した 35 mL の水に 32 g の四塩化チタン (TiCl_4) を溶かした溶液に加えた。その後の操作は合成例 3 と同様に行い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (VIII) を得た。得られた微粉末 (VIII) の BET 比表面積、及び該微粉末 (VIII) における Ti の含有量と Zn の含有量とのモル比 (Ti : Zn) を下記 [表 2] に示す。

【0053】合成例 11 [金属含水酸化物の集合体からなる微粉末 (IX) の合成]

48 g の硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) を含む 200 mL の水溶液と、28% アンモニア水とを別に用意し、これらの溶液を同時に、60℃ に加熱された 100 mL の

水に30分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液のpHが7.5になるようにアンモニア水の滴下速度を調整しながら混合し、沈殿物を得た。沈殿物を濾過・洗浄後、150℃で3時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(IX)を得た。得られた微粉末(IX)のBET比表面積を下記〔表2〕に示す。

【0054】合成例12〔金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(X)の合成〕

48gの硫酸亜鉛($ZnSO_4$)を含む200mLの水

溶液と、28%アンモニア水とを別に用意し、これらの溶液を同時に、60℃に加熱された100mLの水に30分かけて滴下した。このとき、滴下された液は十分に攪拌し、液のpHが7.5になるようにアンモニア水の滴下速度を調整しながら混合し、沈殿物を得た。沈殿物を濾過・洗浄後、150℃で3時間乾燥して、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(X)を得た。得られた微粉末(X)のBET比表面積を下記〔表2〕に示す。

【0055】

〔表2〕

合成例	金属含水酸化物の集合体からなる微粉末	モル比	BET比表面積 (m^2/g)
3	(I)	Ti:Zn=58:42	220
4	(II)	Ti:Zn=46:54	250
5	(III)	Ti:Zn=51:49	290
6	(IV)	Ti:Al=51:49	270
7	(V)	Zr:Al=51:49	230
8	(VI)	Ti:Zn=31:69	120
9	(VII)	Ti:Zn=70:30	300
10	(VIII)	Ti:Zn=95:5	320
11	(IX)	—	250
12	(X)	—	50

【0056】〔実施例1～13〕下記〔表3〕に示す高吸水性樹脂を双腕型ニーダーに入れ、ここに下記〔表3〕に示す種類及び添加量(対樹脂)の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を添加し、十分攪拌混合した。ここで、高吸水性樹脂(I)又は(III)を用いた場合には、添加・混合後、更に、80℃～100℃で50 Torrの加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。得られた高吸水性樹脂組成物について、上記の試験方法に従い、評価(遠心脱水後の保持量、通液速度及び膨潤ゲルの安定性)を行った。それらの評価結果を下記〔表3〕に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩にて850 μm 以上の粒子を除いた。

【0057】〔比較例1及び2〕下記〔表3〕に示す高吸水性樹脂を用い、金属含水酸化物の集合体からなる微粉末を添加せずに、そのままこれを高吸水性樹脂組成物

として上記の試験方法に従い、評価(遠心脱水後の保持量、通液速度及び膨潤ゲルの安定性)を行った。それらの評価結果を下記〔表3〕に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩にて850 μm 以上の粒子を除いた。

【0058】〔比較例3～5〕高吸水性樹脂(IV)並びに下記〔表3〕に示す添加量(対樹脂)の金属含水酸化物の集合体からなる微粉末(IX)及び/又は(X)を用いて、実施例1～13と同様にして高吸水性樹脂組成物を得、同様の評価を行った。それらの評価結果を下記〔表3〕に示す。尚、評価を行うにあたり、該組成物から篩にて850 μm 以上の粒子を除いた。

【0059】

〔表3〕

		高吸水性樹脂	金属含水酸化物の 集合体からなる微粉末		物 性		
			種 類	添加量 (%)	遠心脱水後 の保持量 (g/g)	通液速度 (ml/min)	膨潤ゲルの 安 定 性
実 施 例	1	(I)	(I)	0.5	40	176	◎
	2	(II)	(III)	1	39	250	◎
	3	(II)	(III)	0.5	40	243	◎
	4	(II)	(III)	0.2	42	221	○
	5	(III)	(III)	0.5	43	310	◎
	6	(IV)	(I)	0.5	40	324	◎
	7	(IV)	(II)	0.5	40	298	◎
	8	(IV)	(III)	0.5	44	305	◎
	9	(IV)	(IV)	0.5	45	289	○
	10	(IV)	(V)	0.5	44	321	○
	11	(IV)	(VI)	0.5	45	275	○
	12	(IV)	(VII)	0.5	44	302	◎
	13	(IV)	(VIII)	0.5	45	308	○
比 較 例	1	(II)	—	—	43	25	△
	2	(IV)	—	—	47	43	×
	3	(IV)	(IX)	0.5	46	108	△
	4	(IV)	(X)	0.5	46	83	×
	5	(IV)	(IX) (X)	0.25 0.25	46	95	×

【0060】

【発明の効果】本発明の高吸水性樹脂組成物は、吸水性能に優れ、しかもL-アスコルビコン酸又はその塩等のラジカル発生種及び鉄や銅等の遷移金属イオンが存在する水溶液又は水分存在下においても、高吸水性樹脂が分解／劣化せずに安定に存在し、且つ膨潤後のゲル強度、通液性の優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例及び比較例で使用した生理食塩水の通液速度の測定装置を示す概略図である。

【符号の説明】

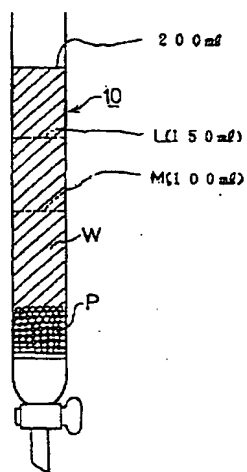
10 生理食塩水の通液速度の測定装置

W 生理食塩水

P 高級水性樹脂組成物

M、L 標線

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 衣田 幸司
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内